

JP-A2-03287657

Name of invention

The polybutyleneterephthalate resin composition

Claims

1. The polybutyleneterephthalate resin composition containing the following

(A) The polybutyleneterephthalate resin

(B) The epoxy compound that the epoxy equivalent weight is less than 500

(C) The one sort of compound chosen from amide, ester, or metal salt of highly fatty acid, polyalkylene wax, or organic polysiloxane

(D) The one sort of compound chosen from a heat stabilizer of hindered phenol, a heat stabilizer of thioether, or an organic phosphorus compound with 3 valences.

Detailed description of the invention

P.450 upper right column L.6~P.452 upper right column L.20 (Explanation of (B) , (C) and (D))

The epoxy compound (A) for use in the invention is that the epoxy equivalent weight is less than 500 and having the one or more an epoxy group in one molecule, preferably the epoxy compound which has one or two epoxy group. In these compounds the liquid epoxy compound that the epoxy equivalent weight is less than 500 and having the mobility at 60 °C is preferable. As the epoxy compound which having two epoxy groups, bisepoxydicyclopentadiphenylether of ethyleneglycol, aliphatic diepoxy compound such as butadiene diepoxide, aromatic diepoxy compound such as bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol F diglycidyl ether and diglycidyl ether of phthalic acid, aliphatic diepoxy compound such as 3,4-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, 3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexanecarboxylate, 2,3-epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, 4-(3,4-epoxy-5-methylcyclohexyl) butyl-3,4-epoxycyclohexanecarboxylate, bis(3,4-epoxycyclohexylmethyl) adipate, bis(3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl) adipate,

2-(3,4-epoxycyclohexyl-3,5-spiro-3,4-epoxy)
cyclohexane-methadioxane, diepoxy compound with halogen such as tetrabromobisphenol A diglycidyl ether are mentioned. In these compounds even more preferred are bisphenol A diglycidyl ether and bisphenol F diglycidyl ether, but there are not specifically defined.

As the epoxy resin with one functional group which contains one epoxy group, monoglycidylester of third aliphatic acid, phenolmonoglycidylether, olefin copolymer comprised α -olefin and α , β -unsaturated acid glycidylester are mentioned.

Furthermore for using the epoxy compound, it may be used aromatic or aliphatic polyamine and cyclic anhydride of polycarboxy acid, well-known phosphorus compound, highly fatty acid metal salt, or imidazole compound together as indicated in JP-A2-49-13298, and controlled the reactivity.

Moreover one or more sorts of above the epoxy compound may be mixed and used. Especially, when the difunctional epoxy compound will be used, it may be used monofunctional epoxy compound together to control the reactivity.

The amount of these epoxy compounds is preferably from 0.1 to 5.0 parts by weight, more preferably from 0.5 to 4.0 parts by weight relative to the PBT resin. If such amount of these epoxy compound is used, especially it is remarkable that the improvement effect of the heat aging resistance, the hydrolysis resistance and the chemical resistance.

Although by blending the above epoxy compound, the hydrolysis resistance and the chemical resistance such as the gasoline mixed alcohol resistance of PBT resin are improved by leaps and bounds, there is a problem that the molding and the heat aging resistance of PBT falls further rather than original conversely. Because of them, the composition of the present invention needs to add a mold release agent and a heat stabilizer. But even if what a mold release agent and a heat stabilizer are added to the specification composition comprised PBT and the epoxy compound, the molding ability and the heat aging resistance can't be improved equally. Even such inside, it is the limitation when using the specification additive comprised the above compound of (C) and (D), that it can be gained the PBT composition having excellent hydrolysis resistance, the gasoline mixed alcohol resistance, the mold ability, and the heat aging resistance.

The compound (B) used in this invention as mold release agent is at least one sort chosen from amide, ester and metal salt of highly fatty acid such as lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid,

behenic acid and montanic acid, polyalkylene wax such as polyethylene wax and poly organic siloxane such as polydimethylsiloxane. The examples of the compound of higher fatty acid type are higher fatty acid amide such as ethylenebis stearic acid amide, methylenebis stearic acid amide and ethylenebis-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propane amide, higher fatty acid ester (and partially saponificated it) such as butyl stearate, glycerol monostearate, sorbitan stearate and fatty alcohol with 2 valences montanate and higher fatty acid metal salt such as sodium stearate, barium stearate, calcium stearate, magnesium stearate, aluminum stearate, calcium palmitate, magnesium palmitate, calcium dodecanedicarboxylate, calcium montanate and calcium sebacinate. Especially preferred are ethylenebis stearic acid amide, barium stearate, magnesium stearate, partially saponificated calcium montanate and polyethylene wax that molecular weight is between 2000 and 4000.

The amount of the mold release agent chosen from the above compound (B) is preferably between 0.005 and 5.0 parts by weight, more preferably between 0.05 and 2.0 parts by weight, relative to 100 parts by weight of PBT. Such amount range is preferred about mold release properties and mechanical properties.

The heat stabilizers of hindered phenol type and thioether type and the organophosphorous compounds with 3 valences used in this invention may be public knowledge one.

The examples of the heat stabilizers of hindered phenol type are N,N'-hexamethylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide, diethyl ester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzyl phosphoric acid, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene,

1,6-hexanediol-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate), Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate and tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate and so on. Especially preferred are Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate and tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurate.

The examples of the heat stabilizers of thioether type are dilauryl thiodipropionate, dimyristyl thiodipropionate, distearyl thiodipropionate, tetrakis(methylene-3-(dodecylthio)propionate)methane, especially preferred is tetrakis(methylene-3-(dodecylthio)propionate)methane.

Moreover the examples of the organophosphorous compounds with 3 valences triphenyl phosphite, diphenylisodecyl phosphite, trisdinonylphenyl phosphite, tris(nonylphenyl phosphite, tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite and bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite, especially preferred are tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite and bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite.

One or more sorts of these the heat stabilizers of hindered phenol type and thioether type and the organophosphorous compounds with 3 valences may be used herein.

The amount of these the heat stabilizers of hindered phenol type and thioether type and the organophosphorous compounds with 3 valences is preferred between 0.005 and 5.0 parts by weight, more preferred between 0.005 and 3.0 parts by weight. Thus amount of addition is good related to the heat aging resistance and the mechanical properties.

P.452 lower left column L.8~P.454 end

Example

Hereafter this invention is described in detail by examples. In addition MFR is value measured with equipment indicated by JIS K-7210. The measurement conditions are temperature/weight/pre-heat time = 250 degrees C/325 g/5 minutes. Moreover weight per epoxy equivalent in this invention is measured by method based on JIS K-7236-1986.

Example 1-6, comparative example 1-7

The dry blend of the various compounds which were shown in the table 1 to 100 parts by weight of PBT having MFR of 6.0g/10minutes was carried out and melt mixing and palletizing was carried out using the extruder which had the screw of 40 mm ϕ at 250 degree C. Next by using the injection molding machine of the screw-in-line type which had the clamping pressure of 50 t, it measured minimum molding time which required to separate No.4 dumbbell for tensile test piece indicated by ASTM-D638 from mold without deformation at mold temperature of 60 degrees C.

Furthermore it measured the time which tensile strength became 50% of the first stage (strength retention was 50%) using the above ASTM No.4 dumbbell processed by the following conditions. The results are shown on the table 1.

(1) The test of the hydrolysis resistance property

The test piece was put into a pressure cooker test machine controlled 121 degree C and 1.1 kg/cm² and processed predetermined time under high temperature, high humidity and high- pressure atmosphere.

(□) The gasoline mixed alcohol (gasoline/ethanol = 85/15, capacity ratio) resistance property

The test piece was put into auto clave filled with a gasoline mixed alcohol. The temperature was controlled at 30 degrees C.

(c) The heat aging resistance property

The test piece was put into hot wind drier controlled at 180 degrees C.

As it cleared from the results of the table 1, it is shown that the PBT compounds which properties of the hydrolysis resistance, the gasoline mixed alcohol resistance, the heat aging resistance and moldability were satisfied are obtained by addition of epoxy compounds (B), compounds (C) and compounds (D) to PBT.

Example 5-8, comparative example 8-16

The dry blend of the various mold release agent which were shown in the table 2, the heat stabilizers of hindered phenol type (Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate), the heat stabilizers of thioether type (tetrakis(methylene-3-(dodecylthio)propionate)methane) and the organophosphorous compounds with 3 valences (bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol diphosphite) to 100 parts by weight of PBT having MFR of 6.0g/10minutes was carried out and melt mixing and palletizing was carried out using the extruder which had the screw of 40 mm ϕ at 250 degrees C. Next the molding by the same condition as example 1 was carried out and the properties of the hydrolysis resistance, the gasoline mixed alcohol resistance and the heat aging resistance and minimum molding time were measured. The results are shown on the table 2.

As it is cleared from the results of the table 2, it is shown that the compounds which the properties of the hydrolysis resistance, the gasoline mixed alcohol resistance, the heat aging resistance and moldability are satisfied are obtained by blending of epoxy compounds (B), compounds (C) and compounds (D) to PBT.

P.455 L.1 ~ P.455 L.3

The effect of this invention

This invention is the PBT compounds that satisfied the properties of

the hydrolysis resistance, the chemical resistance, moldability and the heat aging resistance.

Table 1

		Additives					The minimum molding time (sec)	The hydrolysis resistance (Hr)	The gasoline mixed alcohol resistance (Hr)	The heat aging resistance (Hr)
		Compound s(C) ¹⁾	Compounds (D) ²⁾	Epoxy compounds(B)						
		(Parts by weight)	(Parts by weight)	Name	Epoxi de equiv alent	The amount of addition (Parts by weight)				
Example	1	0.3	(a) 0.3 (b) 0.1 (c) 0.1	EPICLON 830-S ³⁾	178	2.0	8	85	1320	890
	2	"	"	EPICLON 850 ⁴⁾	189	"	8	84	1300	880
	3	"	"	EPICLON 855 ⁵⁾	188	"	8	89	1280	810
	4	"	"	EPICLON S-129 ⁶⁾	178	"	9	79	1210	790
	5	"	"	EPICLON 707 ⁷⁾	335	"	9	72	1210	795
	6	"	"	EPICLON 520 ⁸⁾	248	"	9	68	1100	890
Comparative example	1	-	-	-	-	-	15	36	850	510
	2	-	-	EPICLON 830-S	178	2.0	18	81	1290	490
	3	0.3	-	EPICLON 830-S	"	"	9	81	1290	480
	4	-	(a) 0.3 (b) 0.1 (c) 0.1	EPICLON 830-S	"	"	15	82	1310	890
	5	0.3	Dibutyl tin mercatide 0.5	EPICLON 830-S	"	"	8	79	1200	490

	6	Polyeth ylengly col nonylph enyleth er 0.3	(a) 0.3 (b) 0.1 (c) 0.1	EPICLON 830-S	"	"	16	79	1250	710
	7	-	-	EPICLON 830-S	1840	2.0	18	39	880	450

Notes in table 1

- 1) Hoechst wax OP(Hoechst Japan)
- 2) (a) Irganox 1010(Ciba-Geigy)
(b) MARK AO-4125 (Adeka Argus Chemical)
(c) Irgaphos 168(Ciba-Geigy)
- 3), 6) bisphenol F diglycidyl ether(Dainippon Ink And Chemicals)
- 4), 5), 9) bisphenol A diglycidyl ether(Dainippon Ink And Chemicals)
- 7) polyoxyalkyleneglycol diglycidyl ether(Dainippon Ink And Chemicals)
- 8) monoglycidyl ether(Dainippon Ink And Chemicals)

Table 2

		Additives						The minimu m moldin g time (sec)	The hydrol ysis resist ance (Hr)	The gasoli ne mixed alcoho l resist ance (Hr)	The heat aging resist ance (Hr)
		Releasing agent		The heat stabi lizer s of hinde red pheno l type ¹⁰⁾	The heat stabi lizer s of thioe ther type ¹¹⁾	The organop hosphor ous compoun ds (Parts by weight) ¹²⁾	EPICL ON 830-S (Part s by weigh t)				
Example	5	Hoechst wax OP	0.3	0.5	0.3	0.3	2.0	8	72	63	815
	6	Polyeth ylene wax	0.5	"	-	-	"	10	72	63	790

	7	Magnesium stearate	0.3	"	-	"	"	8	70	59	700
	8	Polydimethylsiloxane	0.8	"	"	"	"	8	72	64	780
Comparative example	8	-	-	-	-	-	-	15	36	15	250
	9	-	-	-	-	-	2.0	15	72	65	250
	10	Hoechst wax OP	0.3	-	-	-	"	8	72	68	240
	11	Hoechst wax OP	0.3	-	-	-	-	8	23	18	240
	12	Hoechst wax OP	0.3	0.5	-	-	-	8	24	20	780
	13	Hoechst wax OP	0.3	0.5	0.3	0.3	-	8	27	21	820
	14	Polyethylene wax	0.5	"	"	"	-	10	28	22	815
	15	Magnesium stearate	0.3	"	"	"	-	9	21	20	780
	16	Polydimethylsiloxane	0.8	"	"	"	-	9	22	24	770

Notes in table 2

9) toray silicone SR200oil

10) MARK AO-60 (Adeka Argus Chemical)

11) MARK AO-4125 (Adeka Argus Chemical)

12) MARK PEP36 (Adeka Argus Chemical)

⑫ 公開特許公報(A)

平3-287657

⑮ Int. Cl.:

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)12月18日

C 08 L 67/02

L P C A

8933-4 J

C 08 K 5/09

K J V

7167-4 J

5/10

K J W

7167-4 J

5/13

K J Y

7167-4 J

5/20

K K A

7167-4 J

5/36

K K C

7167-4 J

5/49

C 08 L 63/00

N J X

8416-4 J

67/02

L N Z B

8933-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

⑯ 特 願 平2-88958

⑰ 出 願 平2(1990)4月3日

⑱ 発 明 者 川 村 孝 大阪府泉大津市東助松町3-3-31

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

組成物に関するものである。

1. 発明の名称

(従来の技術)

ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物

P B Tは、そのすぐれた諸特性を利用して機械

2. 特許請求の範囲

機構部品、電気部品、自動車部品などに使用され
ている。

1. (A) ポリブチレンテレフタレート樹脂

一方、P B Tは分子内にエステル結合を持って
いるため、加水分解を起しやすく、高温多湿、(B) エポキシ当量が500以下のエポキシ化
合物

60℃以上の熱水での使用は困難であった。

(C) 高級脂肪酸のアミド、エステル、金属塩、
ポリアルキレン系ワックスおよび、ポリ有
機シロキサンから選ばれた少なくとも1種
(D) ヒンダントフェノール系熱安定剤、チオ
エーテル系熱安定剤、3価の有機リン化合
物から選ばれた少なくとも1種また、近年の原油事情の悪化から、エネルギー
源としてメタノールやエタノールなどのアルコ
ールを利用する動向が高まっており、とくにガソ
リンにアルコールを添加したアルコール混合ガソ
リンを自動車燃料に使用する技術が世界各国で研究
されている。を含有せしめてなるポリブチレンテレフタレート
樹脂組成物。しかるにP B Tはすぐれた諸特性を有する反面、
耐薬品性とくに耐アルコール混合ガソリン性が劣
るため、これを自動 用途などのアルコール混合
ガソリンと接触する用途に適用する場合には諸特
性の低下が生起し、この傾向は高温下でとくに著
しい。またP B Tはその結晶性に由来して成形性

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐加水分解性、耐薬品性にすぐれ、
かつ良好な成形性と耐熱老化性を有するポリブチ
レンテレフタレート樹脂(以下、P B Tとす)

が劣り、成形品の寸法精度、表面外観、ソリなどに問題があり前述した用途の使用には限界があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、耐加水分解性、耐アルコール性、混合ガソリン性に代表される耐薬品性、耐加水分解性、耐薬品性、成形性、耐熱老化性のバランスのとれたP-B-T樹脂組成物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は(A)ポリブチレンテレフタレート、(B)エポキシ当量が500以下のエポキシ化合物、(C)高級脂肪酸のアミド、エステル、金属塩、ポリアルキレン系ワックスおよび、ポリ有機シロキサンから選ばれた少なくとも1種、(D)ヒンダントフェノール系熱安定剤、チオエーテル系熱安定剤、3種の有機リン化合物から選ばれた少なくとも1種を含有せしめてなるポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を提供するものである。

本発明のPBT樹脂は、例えば1,4-ブタンジオールとジメチルテレフタレートから製造される

ものが用いられるが、代りに製造の際に必要なに応じてエチレングリコール、1,3-プロパンジオール等のジオールや、テレフタル酸以外のジカルボン酸などの少量の第三成分を共縮合させたポリマーを用いてもよい。

本発明に使用するエポキシ化合物(A)としては、エポキシ当量が500以下で、1分子内にエポキシ基を1つ以上有するエポキシ化合物であり、好ましくは1個又は2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物が好適である。これらの中で、エポキシ当量が500以下でかつ、60℃以上であり、流動性を有する液状のエポキシ化合物が好ましい。2つのエポキシ基を有するエポキシ化合物としてはエチレングリコールのビスエポキシジシクロペンタジフェルエーテル、ブタジエンジエポキシサイドのような脂肪族ジエポキシ化合物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエーテルのような芳香族ジエポキシ化合物、3,4-エポキシジシクロヘキシルメチル-3,4-エポキ

シシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、2,3-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、4-(3,4-エポキシ-5-メチルシクロヘキシル)ブチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-3,5-スビロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサノ-メタジオキサンのような脂環式ジエポキシ化合物、テトラブリモビスフェノールAジグリシジルエーテルのようなハロゲン含有ジエポキシ化合物を挙げることができるがこれらの中でビスフェノールAジグリシジルエーテルおよびビスフェノールFジグリシジルエーテルが特に好ましいが、これに限定されるものではない。

また、1つのエポキシ基を有する1官能のエポ

キシ樹脂としては、第三級脂肪酸のモノグリシジルエステルやアルキルモノグリシジル、フェノールモノグリシジルエーテルや α -オレフィンと α - β -不飽和酸のグリシジルエステルからなるオレフィン系共重合等が挙げられる。

さらに、エポキシ化合物の使用においては特開昭49-13298号公報に記載されているごとき芳香族ならびに脂肪族ポリアミンおよびポリカルボン酸の環状無水物あるいは公知のリン化合物や高級脂肪酸の金属塩又は、イミダゾール化合物等を併用し、反応性をコントロールすることかできる。

また、上記エポキシ化合物の1種以上を混合して用いることもできる。特に、2官能のエポキシ化合物の場合、反応性をコントロールするため、1官能エポキシ化合物と併用せしめることができる。

これらエポキシ化合物の添加量はPBT樹脂に対して、好ましくは0.1~5.0重量部、より好ましくは0.5~4.0重量部である。かかるエポキシ化合物の添加量であれば、特に耐熱老化性、耐加水

特開平3-287657(3)

分解性、耐薬品性の向上効果が著しい。

上記エポキシ化合物を含有せしめることにより、PBTの耐加水分解性、耐アルコール混合ガソリン性に代表される耐薬品性は飛躍的に向上するが、反面PBTの成形性、耐熱老化性が本来よりもさらに低下するという問題がある。そこで本発明の組成物はさらに離型剤および熱安定剤を含有することが必要条件になるが、PBTとエポキシ化合物からなる特定の組成物に對しいかなる離型剤および熱安定剤を添加した場合でも、その成形性と耐熱老化性を均等に改良することはできず、上記(C)、(D)の化合物からなる特定の添加剤を使用する場合に限りすぐれた耐加水分解性、耐アルコール混合ガソリン性、成形性、耐熱老化性を具備したPBT組成物を得ることができる。

本発明で離型剤として使用する化合物(B)はラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸およびモンタン酸などの高級脂肪酸のアミド、エステルおよび金属塩、ポリエチレンワックスなどのポリアルキレン系ワックス

およびポリジメチルシロキサンなどのポリ有機シロキサンから選ばれた少なくとも1種である。ここで高級脂肪酸系化合物の具体例としてはエチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス-3(3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロパンアミドなどの高級脂肪酸アミド、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセライト、ステアリン酸ソルビタンエステル、モンタン酸脂肪酸2価アルコールエステルなどの高級脂肪酸エステル(およびその部分ケン化物)およびステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸マグネシウム、ドデカンジカルボン酸カルシウム、モンタン酸カルシウム、セバシン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩が挙げられる。これら化合物(B)群の中でもとくにエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、モンタン酸エステルの

部分カルシウムケン化物および分子量2000~4000のポリエチレンワックスの使用が好適である。

上記化合物(B)群から選ばれた離型剤の添加量はPBT100重量部に対して好ましくは0.005~5.0重量部、より好ましくは0.05~2.0重量部であり、かかる添加量であれば特に成形性、機械的特性が良好である。

本発明で用いられるヒンダントフェノール系熱安定剤、チオエーテル系熱安定剤、および3価の有機リン化合物は公知のものが用いられる。

ヒンダントフェノール系熱安定剤としては、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,6-ヘキサジオールビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、ペンタエリスリチル-テトラキス

(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。この中で、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートおよびトリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレートが好適である。

チオエーテル系熱安定剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、テトラキス(メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート)メタンが挙げられ、特にテトラキス(メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート)メタンが好適である。また、3価の有機リン化合物としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリスジノニルフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-

特開平3-287657(4)

ブチルフェニル) ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペタエリスリトール-ジ-ホスファイトが挙げられ、特に、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトが好適である。

これらのヒンダントフェノール系熱安定剤、チオエーテル系熱安定剤および3価の有機リン化合物は単独で用いても、併用して用いてもさしつかえない。

これらヒンダントフェノール系熱安定剤チオエーテル系熱安定剤および3価有機リン化合物の添加量としては、好ましくは0.005～5.0重量部であり、より好ましくは0.005～3.0重量部である。かかる添加量の範囲であれば、特に耐熱老化性や機械的特性が良好である。

成形などの任意の方法で成形できる。

本発明の組成物から得られた成形品はすぐれた耐薬品性と成形性を有しており、電気・電子部品、自動車部品、時計などの精密機器部品等種々の用途に使用することができるが、なかでもとくにその耐加水分解性、耐アルコール混合ガソリン性を生かした自動車部品用途に対し有用である。

(実施例)

以下に実施例を挙げて更に本発明を説明する。なお、実施例中のMFRとは、JIS K-7210記載の装置で測定される値で、測定条件としては、温度/荷重/予熱時間=250℃/325g/5分である。また、本発明で用いられるエポキシ当量とは、JIS K 7236-1986 に基づいた方法で測定されるエポキシ当量である。

実施例1～6、比較例1～7

MFR 6.0 g/10分のPBT 100重量部に対し第1表に示した各種化合物をドライブレンドし、250℃に設定した40mmφスクリーンを有する押出機を使用して熔融混合ペレタイズし

なお、本発明組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば顔料、紫外線吸収剤、可塑剤、増粘剤、顔料、粒状および繊維状の強化剤、離脱剤などの少なくとも1種をさらに含有することができる。

また、前記以外の軟質熱可塑性樹脂(例えばエチレン/酢ビ共重合体、ポリエステルエラストマー、エチレン/プロピレンターポリマーなど)、他の熱可塑性樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなど)、熱硬化性樹脂(例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂など)を含有することもできる。

本発明組成物の製造方法は特に限定されるものではないが好ましくは、PBTの融点以上の温度において各成分を押出機を用いて均一な混合物に熔融混練する方法があげられる。

得られた組成物は、通常公知の射出成形、押出

た。次に得られたペレットを250℃に設定した50tの型締圧力を有するスクリーインラインタイプの射出成形機を用いて、金型温度60℃で、ASTM-D638記載のIV号引張試験用ダンベルを成形させることなく金型から離すのに必要な最少成形時間を測定した。

また、上記 ASTM IV号ダンベルを以下に示した条件下でそれぞれ処理し、引張強さが初期の50% (強度保持率50%) になる時間を求めた。結果を表-1に示す。

(イ) 耐加水分解性試験

121℃、1.1kg/cm²に調整したプレッシャークッカー試験機に試験片を入れ、高温、高湿、高圧雰囲気下で所定時間処理する。

(ロ) 耐アルコール混合ガソリン (ガソリン/エタノール=85/15、容重比) 性

アルコール混合ガソリンを満たしたオートクレープ中に試験片を入れ、30℃に温度調節する。

(ハ) 耐熱老化性

180℃に調整した熱風乾燥機の中に試験片を

特開平3-287657(5)

入れる。

第1表の結果から明らかなようにPBTにエポキシ化合物(B)、化合物(C)および化合物(D)の3者を添加することにより耐加水分解性、耐アルコール混合ガソリン性、耐熱老化性かつ、成形性に満足したPBT組成物が得られることがわかる。

第 1 表

例	添 加 剤					最小成形時間 (秒)	耐加水分解性 (hr)	耐アルコール 混合ガソリン性 (hr)	耐熱老化性 (hr)
	化合物 (C) (重量部)	化 合 物 (D) (重量部)	エ ポ キ シ 化 合 物 (B)						
			名 称	エポキシ 当 量	添加量 (重量部)				
実施例 1	0.3	(f) 0.3 (ビフェノール系) (g) 0.1 (グリコール系) (h) 0.1 (3 種有機化合物)	エポクロン 830-S ²⁾	178	2.0	8	85	1320	890
2	-	-	エポクロン 850 ²⁾	189	-	8	84	1300	880
3	-	-	エポクロン 855 ²⁾	188	-	8	89	1280	810
4	-	-	エポクロン S-125 ²⁾	178	-	9	79	1210	790
5	-	-	エポクロン 707 ²⁾	335	-	9	72	1210	795
6	-	-	エポクロン 520 ²⁾	248	-	9	68	1100	890
比較例 1	-	-	-	-	-	15	36	850	510
2	-	-	エポクロン 830-S	178	2.0	18	81	1290	490
3	0.3	-	-	-	-	9	81	1290	490
4	-	(f) 0.3 (g) 0.1 (h) 0.1	-	-	-	15	82	1310	890
5	0.3	ジブチルジメチルホスファイト 0.5	-	-	-	8	79	1200	490
6	6-tert-ブチル-2- メチル-6-tert- ブチル-3,5- 0.3	(f) 0.3 (g) 0.1 (h) 0.1	-	-	-	16	79	1250	710
7	-	-	エポクロン 7050 ²⁾	1840	2.0	18	39	880	450

(注) 1) ヘキストワックスOP (ヘキストジャパン製)
2) (a) : イルガノック1010 (チバ・ガイギー製)
(b) : HARE MO-4125 (アデカ・アールガス化学製)
(c) : イルガファス 168 (チバ・ガイギー製)

3) 6) : ビスフェノールFダイアジグリシジルエーテル (大日本インキ化学工業製)
4) 5) 9) : ビスフェノールAダイアジグリシジルエーテル ()
7) : ポリオキシアルキレングリコールジグリシジルエーテル ()
8) : モノグリシジルエーテル ()

特開平3-287657 (6)

実施例5～8、比較例8～16

MFR 6.0 g/10分のPBT100重量部にエピクロン830-S、第2表に示した各種阻型剤およびヒンダントフェノール系熱安定剤（ペンタエリスチール-テトラ-キス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル）-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）、チオエーテル系熱安定剤（テトラキス（メチレン-3-（ドデシルチオ）プロピオネート）メタン）、3価有機リン化合物（ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト）をドライブレンドし、250℃に設定した40mmφスクリュ-押出機を使用して熔融混合してペレットを得た。次に得られたペレットについて、実施例1と同様に成形し、かつ耐加水分解性、耐アルコール混合ガソリン性、耐熱老化性、最小成形時間を測定した。結果を表-2に示す。

第2表から明らかなようにPBTにエポキシ化合物（B）、化合物（C）及び化合物（D）を混合することによって耐加水分解性、耐アルコール

混合ガソリン性、成形性、耐熱老化性に満足した組成物が得られる。

第2表

例	添 加 剤						最小成形時間 (秒)	耐加水分解性 (hr)	耐75℃-5 混合ガソリン性 (日 数)	耐熱老化性 (hr)	
	阻 型 剤		ヒンダントフェノール系 熱安定剤 ¹⁰⁾ (重量部)	チオエーテル系 熱安定剤 ¹¹⁾ (重量部)	有機リン 化合物 ¹²⁾ (重量部)	エピクロン 830-S (重量部)					
	名 名 称	添 加 量 (重量部)									
実施例	5	ヘキストワックスOP	0.3	0.5	0.3	0.3	2.0	8	72	63	815
	6	ポリエチレンワックス	0.5	-	-	-	-	10	72	63	790
	7	ステアリン酸マグネシウム	0.3	-	-	-	-	8	70	59	700
	8	ポリジメチルシロキサン ⁹⁾	0.8	-	-	-	-	8	72	64	780
比較例	8	—	—	—	—	—	—	15	36	15	250
	9	—	—	—	—	—	2.0	15	72	65	250
	10	ヘキストワックスOP	0.3	—	—	—	-	8	72	68	240
	11	ヘキストワックスOP	0.3	—	—	—	—	8	23	18	240
	12	ヘキストワックスOP	0.3	0.5	—	—	—	8	24	20	780
	13	ヘキストワックスOP	0.3	0.5	0.3	0.3	—	8	27	21	820
	14	ポリエチレンワックス	0.5	-	-	-	—	10	28	22	815
	15	ステアリン酸マグネシウム	0.3	-	-	-	—	9	21	20	780
	16	ポリジメチルシロキサン	0.8	-	-	-	—	9	22	24	770

(注) 9) トーレ・シリコン樹脂 SR200オイル

12) MARX PEP35 (アデカ・ア-ガス化学社)

10) MARX AO-60 (アデカ・ア-ガス化学社)

10) MARX AO-412S (アデカ・ア-ガス化学社)

特開平3-287657(7)

(発明の効果)

本発明は、耐加水分解性、耐薬品性、成形性、
耐熱老化性を満足するPBT組成物である。

代理人 弁理士 高橋 勝利